

EVALUACION DEL PODER INHIBIDOR DE PIGMENTOS  
POR MEDIO DE TECNICAS ELECTROQUIMICAS

Dr. Vicente Vetere \*

Dr. Epifanio Rozados \*\*

SERIE II, Nº 297

Jefe de Sección del LEMIT.

Jefe de División del LEMIT y responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anti-corrosión, del CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas).

---

## INTRODUCCION

---

Este trabajo forma parte de un estudio integral sobre revestimientos aplicados a superficies metálicas para protegerlas contra la corrosión, referido particularmente a pinturas anticorrosivas.

La función de una película de pintura anticorrosiva es aislar la superficie metálica del medio ambiente. Su comportamiento dependerá de su composición, espesor y continuidad, y también del carácter de la superficie metálica y de las características del medio externo.

En los últimos años se ha prestado particular atención al estudio de los mecanismos que determinan el comportamiento de los revestimientos de pintura. Si estos fueran perfectamente continuos e impermeables, químicamente inertes y dotados de propiedades mecánicas tales que pudieran resistir en forma permanente las acciones del medio exterior, cumplirían totalmente con su función protectora.

En la práctica, esto se consigue sólo relativamente. Los mecanismos involucrados en el deterioro o degradación de las pinturas conciernen en gran medida a ciertos aspectos de naturaleza química y electroquímica inherentes a la capa que está en contacto directo con el metal, esto es el fondo anti-óxido. Los parámetros que deben ser tenidos en cuenta, referidos ya sea a propiedades intrínsecas de la película de pintura o a las condiciones de exposición, determinan su comportamiento por acciones concurrentes y simultáneas de varios de ellos. Los progresos que ha experimentado la tecnología de pinturas se deben a una mayor comprensión de esos mecanismos y sus interrelaciones.

Los ensayos de laboratorio que se realizan corrientemente con el fin de determinar las propiedades anticorrosivas de diferentes esquemas de pintado (inmersión continua o alternada en electrolitos de distinta agresividad, exposición en cámara húmeda, en cámara de niebla salina o en Weather-Ometer) proveen una guía cualitativa de aquellas, pero no explican los mecanismos de reacción que tienen lugar en la superficie del metal situada debajo del revestimiento de pintura, ni infor-

man sobre el papel individual que desempeñan los componentes de la pintura -pigmento y vehículo- en la cinética de las reacciones que provocan el proceso corrosivo. Puesto que la corrosión húmeda de los metales es de naturaleza esencialmente electroquímica, es obvio que las técnicas de este carácter pueden proveer una información más precisa acerca de esos mecanismos.

Las propiedades inhibidoras de los pigmentos utilizados en pinturas anticorrosivas dependen, en algunos casos, de su aptitud para aportar iones inhibidores de la corrosión al medio supuestamente agresivo. Cuando esto ocurre, es posible evaluar esas propiedades utilizando suspensiones acuosas de pigmentos. Debe hacerse notar que este procedimiento no considera aquellos casos en que los pigmentos son insolubles en agua o cuando se producen reacciones químicas entre pigmento y vehículo. En este último caso, la acción inhibidora de la pintura puede tener lugar por otros mecanismos.

En este trabajo se ha procedido a obtener, por medio del trazado de curvas de polarización por vía potenciocinética y galvanostática sobre pigmentos en suspensión acuosa, respuestas electroquímicas diferenciadas. Se ha utilizado una serie de pigmentos que son usados habitualmente en la formulación de pinturas anticorrosivas.

---

#### MODO OPERATORIO

---

Se efectuaron numerosos ensayos tentativos utilizando diferentes tipos de celdas. En muchos casos se obtuvieron resultados no satisfactorios debido a efectos de borde en los electrodos de trabajo (se usaron varillas de hierro trellado). Finalmente se optó por diseñar otro tipo de celda de características diferentes. Se trata de un sistema que consiste esencialmente en un tubo abierto de PVC (cloruro de polivinilo, resina termoplástica), en forma de cilindro achatado en uno de sus bordes (figura 1), con una longitud de 10 cm y un diámetro de 5 cm.

El cilindro se asienta por su extremo achatado sobre una chapa de hierro no aleado (0,10 % de carbono), de 1,5 mm.

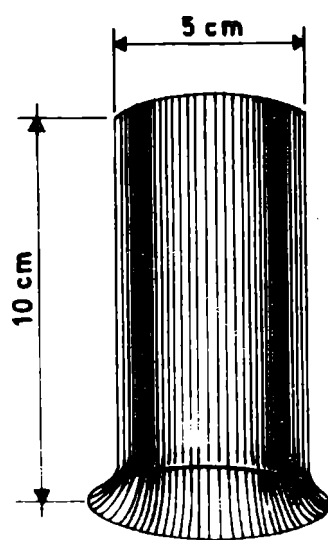


FIGURA 1

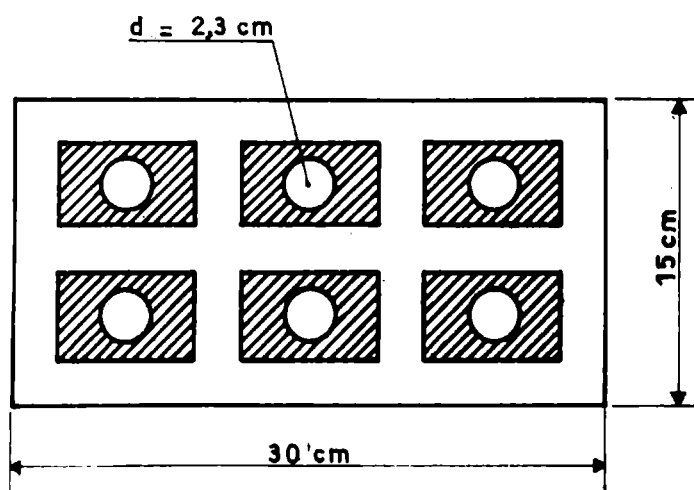


FIGURA 2

de espesor, pulida y perfectamente limpia. En la superficie de la chapa se definen, mediante papel plástico adherente e inerte adosado a ella, círculos de metal de 2,3 cm de diámetro, cada uno de los cuales va a constituir un electrodo de trabajo. En la figura 2 se presenta la vista en planta de una chapa de hierro. Cada tubo de PVC se asienta directamente sobre la chapa metálica recubierta por el papel plástico, sellándose el cierre con una mezcla de parafina y vaselina sólida (relación 1/2) para asegurar total estanqueidad. Mediante este dispositivo se puede operar con un conjunto de seis celdas, lo cual representa una significativa ganancia de tiempo en las determinaciones.

El sistema electroquímico se completa con un electrodo de referencia de calomel saturado y un contraelectrodo constituido por una malla de platino.

El aparato de medida es un Electroscan 30 de Beckman, sistema electroanalítico de gran versatilidad, que permite un gran número de operaciones. Consiste esencialmente en un registrador potenciométrico de alta impedancia y alta velocidad, con un módulo de electrólisis que incorpora un amplificador operacional de alta ganancia, con circuitos para corriente o voltaje controlados, de modo que el instrumento puede actuar como potenciostato o galvanostato. En la operación potenciostática, compara el potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia con un seleccionador de potencial. El circuito de realimentación negativa, compuesto por el amplificador operacional, las resistencias y los electrodos de trabajo y de referencia, acciona para llevar a cero a esa diferencia de potenciales. La caída IR a través de una o de varias resistencias de precisión en serie con el electrodo auxiliar, es medida y desarrollada por el registrador.

Existe un voltaje de entrada variable desde 0 hasta  $\pm 5$  voltios. La velocidad de registro de voltaje abarca desde 0,5 mV/seg hasta 500 mV/seg, que se agregan al voltaje de entrada. Mediante un dial calibrado se efectúa la lectura del voltaje, cuya polaridad es reversible.

Para la operación galvanostática, el instrumento compara la caída IR a través de una resistencia en serie con los electrodos auxiliar y de trabajo, mediante el seleccionador de voltaje. El potencial del electrodo de trabajo respecto al de re-

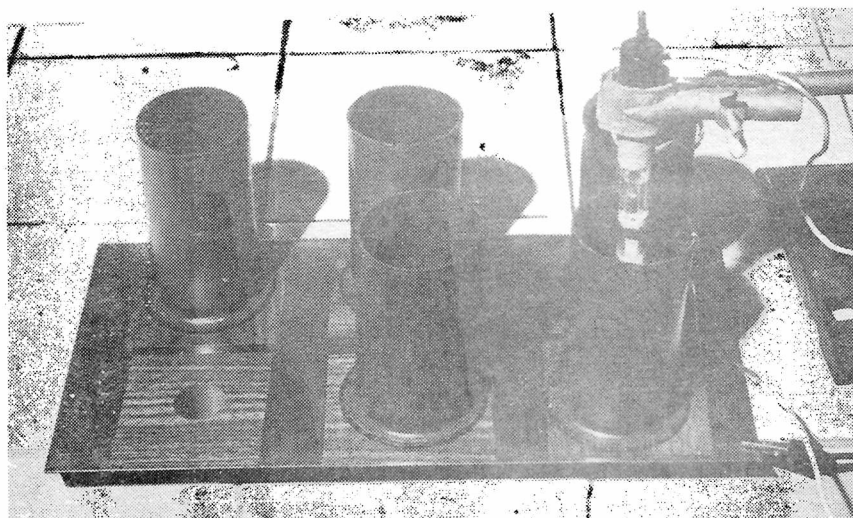


Figura 3

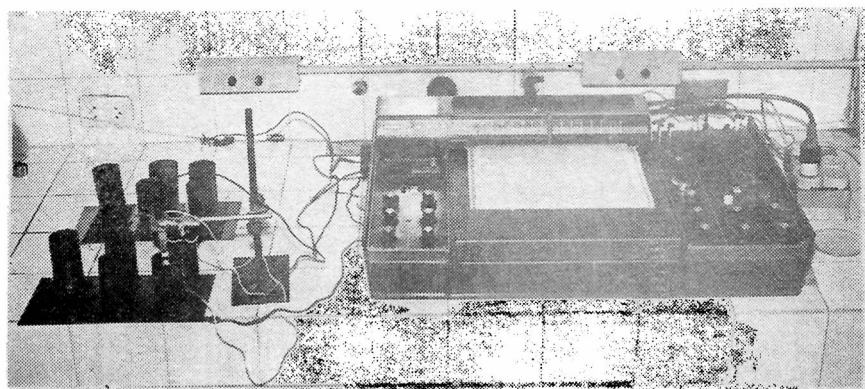


Figura 4

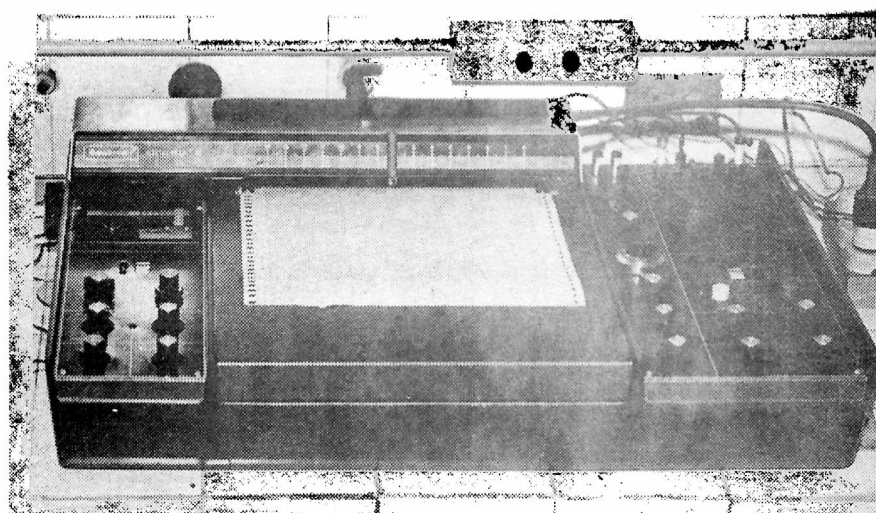


Figura 5

ferencia es medido y registrado, pudiendo optarse por cinco rangos distintos, cada uno de los cuales es ajustable de modo continuo dentro de subrangos de 0-10 microamperios, 0-100 microamperios, 0-1 miliamperios y 0-100 miliamperios, siendo reversible en todos los rangos la polaridad de la corriente.

La figura 3 muestra un conjunto de celdas mientras se efectúa una medida electroquímica en una de ellas. Se ha omitido una de las seis celdas para que pueda observarse uno de los electrodos de trabajo. La figura 4 permite apreciar todo el sistema de trabajo, incluyendo el instrumento de medida Electroskan 30, el que se muestra con mayor detalle en la figura 5.

Las suspensiones acuosas de los pigmentos se prepararon de la siguiente manera: 20 gramos de pigmento se colocaron en 200 ml de agua destilada, dejándolos en contacto durante 24 horas y agitando ocasionalmente; al cabo de ese lapso se filtra, y el pigmento así lavado (el objeto de esta operación es eliminar algunas impurezas solubles, especialmente cloruros) vuelve a tratarse con 180 ml de agua destilada y 20 ml de sulfato de sodio 1 M.

Se preparan las celdas de la manera descripta, y luego de 24 horas de contacto del pigmento con la solución, se procede a llenar las celdas de PVC hasta sus dos terceras partes, aproximadamente, con la suspensión del pigmento. Se deja la suspensión en contacto con el metal otras 24 horas y se procede a medir el potencial de reposo ( $V_R$ ). A continuación se practica la corrida potenciocinética o las medidas galvanostáticas.

El trazado de la curva de polarización por vía potenciocinética se efectúa desde -1000 milivoltios hasta 1000 milivoltios, respecto al electrodo de referencia de calomel saturado, con una velocidad de barrido del potencial de 0,5 mm/seg. La sensibilidad de la escala de registro es de 0,1 miliamperio/cm aproximadamente (en rigor, la longitud del papel de registro es de 25 cm, que corresponden a 2,8 miliamperios).

Para las medidas galvanostáticas se aplican pulsos de corriente de 200 microamperios (catódicos y anódicos), dejando estabilizar cada vez el valor del potencial durante aproximadamente 3 minutos. Se consigue una estabilización del or-



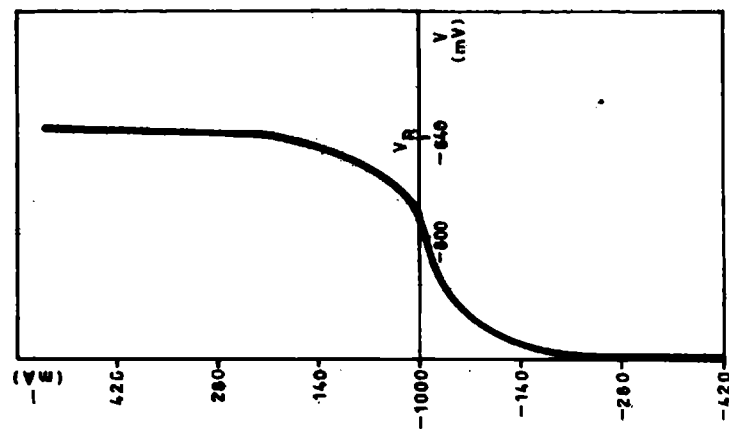


Gráfico 1  
Sulfato básico de plomo

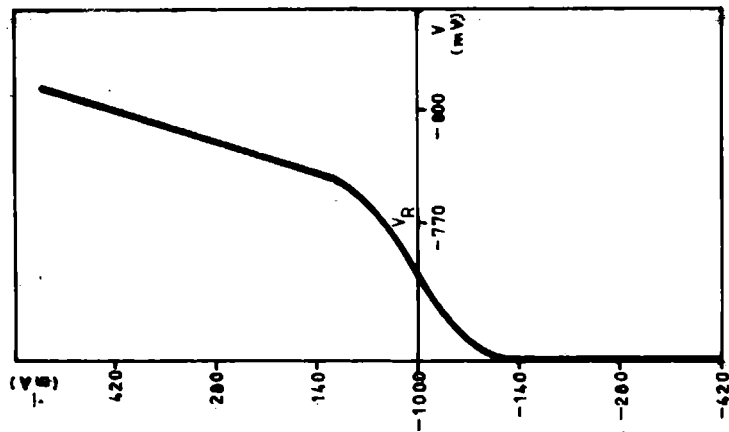


Gráfico 2  
Cromato de plomo

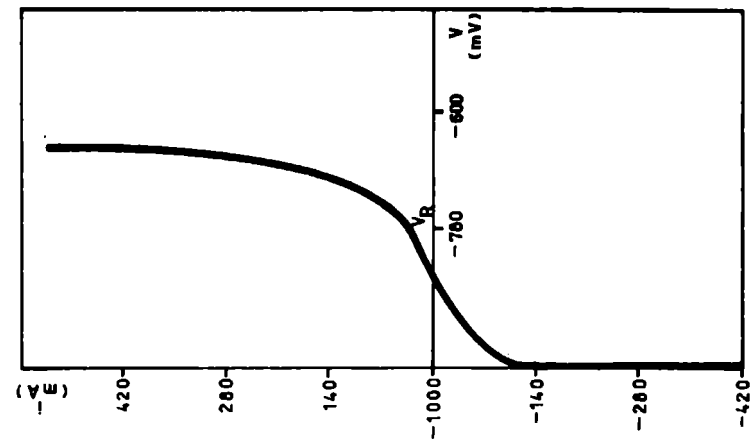


Gráfico 3  
Óxido de cinc

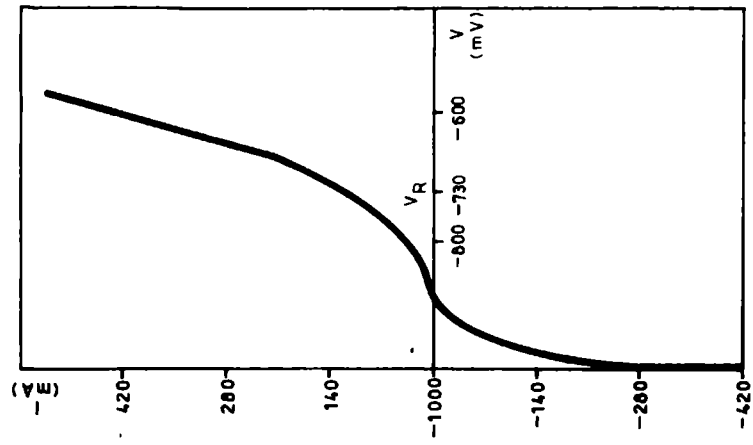


Gráfico 4  
Óxido de hierro

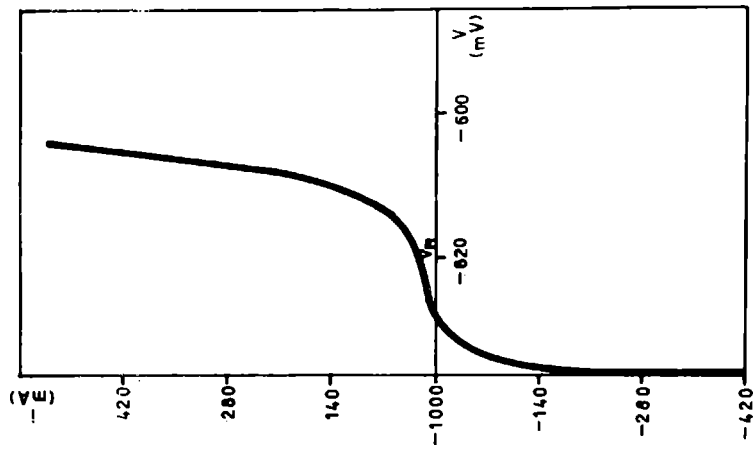


Gráfico 5  
Tiza

den del 1 por ciento por minuto. La elección de esos valores de corriente se debe a que en ellos la pendiente de la curva de polarización es ya lo suficientemente elevada como para obtener una buena reproductibilidad en las medidas.

El trazado de las curvas de polarización se practicó sobre ocho pigmentos:

1. Sulfato básico de plomo
2. Cromato de plomo
3. Óxido de cinc
4. Óxido de hierro
5. Tiza (carbonato de calcio)
6. Minio
7. Cromato básico de cinc
8. Tetroxicromato de cinc

Las medidas galvanostáticas se efectuaron sólo sobre tres de los pigmentos, tiza, tetroxicromato de cinc y minio, cuyas curvas de polarización exhiben características muy diferentes.

---

## RESULTADOS

---

### 1. Curvas de polarización potenciocinéticas

Los gráficos 1 a 8 muestran las curvas obtenidas por la técnica descrita, con los pigmentos identificados con esos números. La observación de las mismas pone de manifiesto la condición de inertes, desde el punto de vista electroquímico, del sulfato básico de plomo, cromato de plomo, óxido de cinc, óxido férrico y tiza.

Los demás tienen tendencia a denotar, en distinto grado, aptitud inhibidora. De estos, el minio (gráfico 6) exhibe un comportamiento particular. La curva presenta al comienzo un alto pico activo, y luego la corriente desciende abruptamente hasta una zona de relativa pasividad, en un rango de aproximadamente 300 milivoltios, para finalmente volver a ascender. Por último, los registros correspondientes a los cromatos de cinc (gráficos 7 y 8) muestran zonas pasivas que corroboran su aptitud como inhibidores de la corrosión. El cromato básico de cinc (gráfico 7) presenta un rango pasivo de

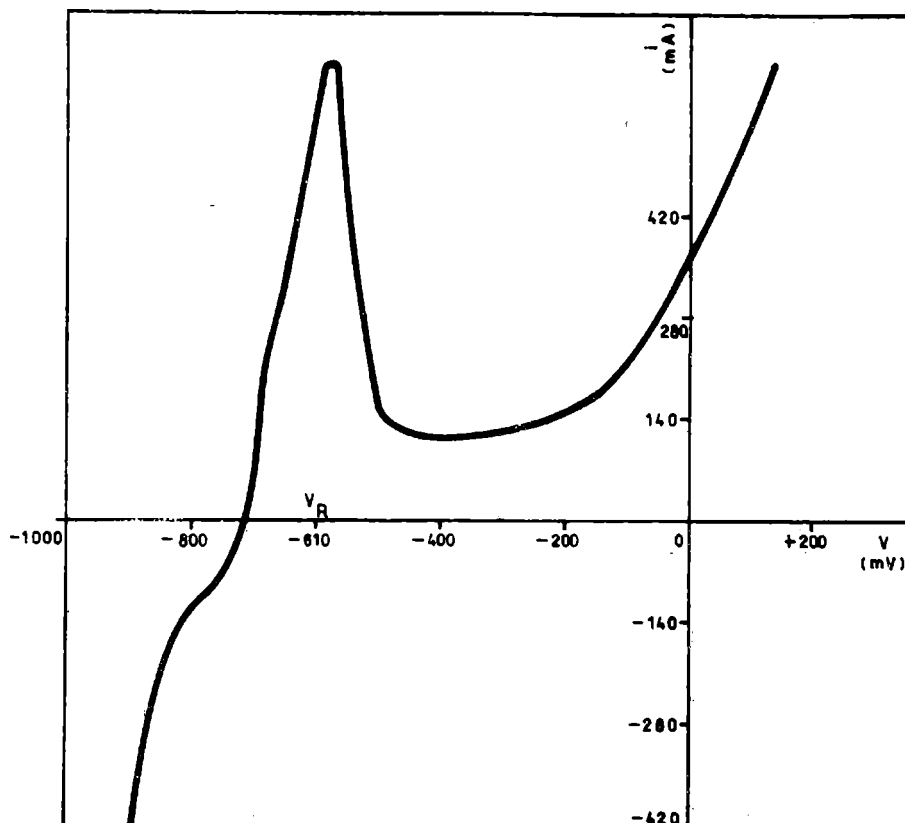


Gráfico 6

Minio

aproximadamente 600 milivoltios, en tanto que el tetroxicromato (gráfico 8) exhibe una zona de pasividad aún más extendida, aproximadamente desde -700 milivoltios hasta 700 milivoltios.

## 2. Ensayo galvanostático

El gráfico 9 compendia los resultados obtenidos con los tres pigmentos ensayados. Puede observarse que los pulsos de corriente convencionalmente elegidos de -200 microamperios a +200 microamperios establecen valores de potencial correspondientes que están más o menos separados de acuerdo a la mayor o menor aptitud pasivante de la suspensión acuosa del pigmento.

En efecto, para el caso de la tiza, esa diferencia es de alrededor de 300 milivoltios (rango a-b de potenciales); para el tetroxicromato de cinc es de aproximadamente 750 milivol-

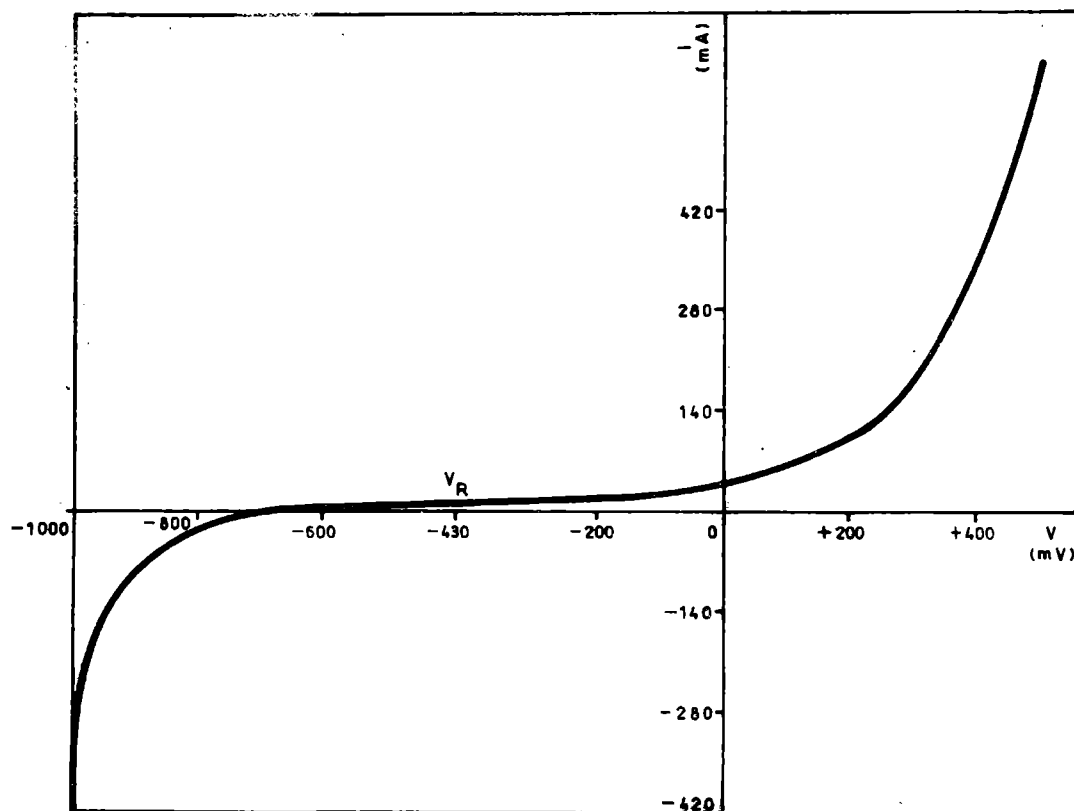


Grafico 7  
Cromato básico de cinc

tios (rango c-d) y para el minio es de 550 milivoltios (rango e-f).

Los resultados son coherentes, en sentido cualitativo, con los obtenidos por medio de las curvas de polarización, estableciéndose diferencias bien marcadas entre un pigmento inerte (tiza) y otro con evidente propiedad inhibidora (tetroxicromato de cinc).

En cuanto al minio, el valor intermedio hallado puede asimilarse al comportamiento que exhibe en la curva de polarización.

---

#### CONSIDERACIONES FINALES

---

1. Las curvas de polarización por vía potenciocinética,

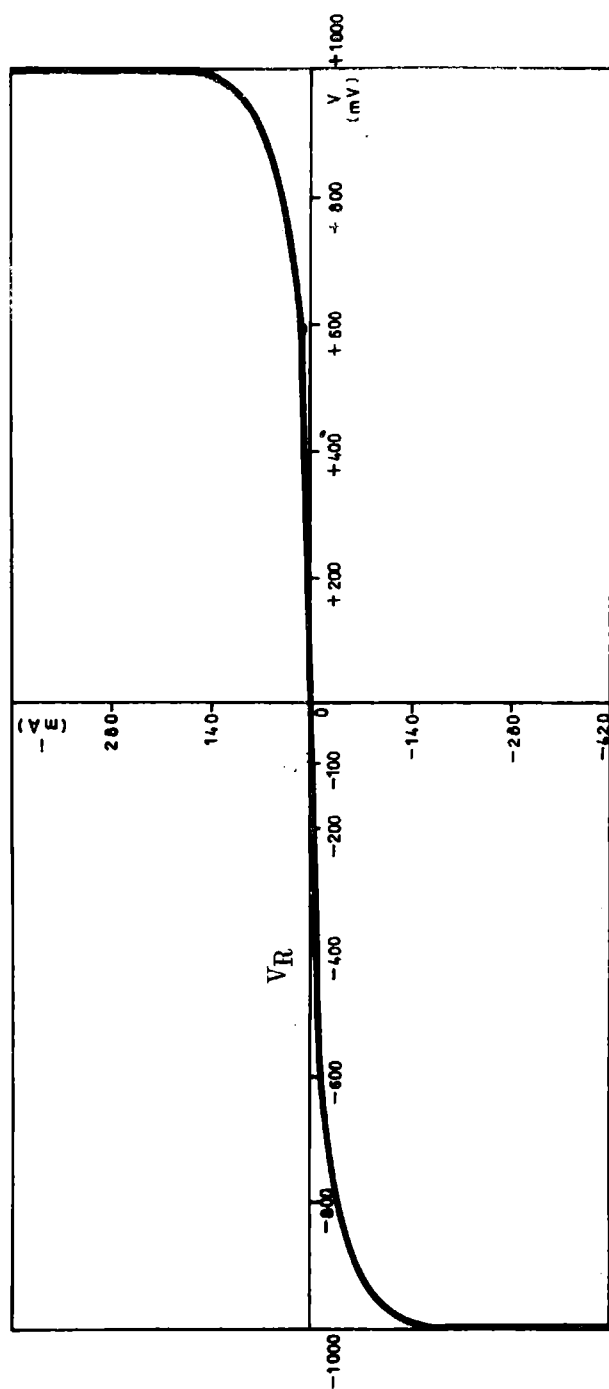


Grafico 8  
Tetroxicromato de cinc

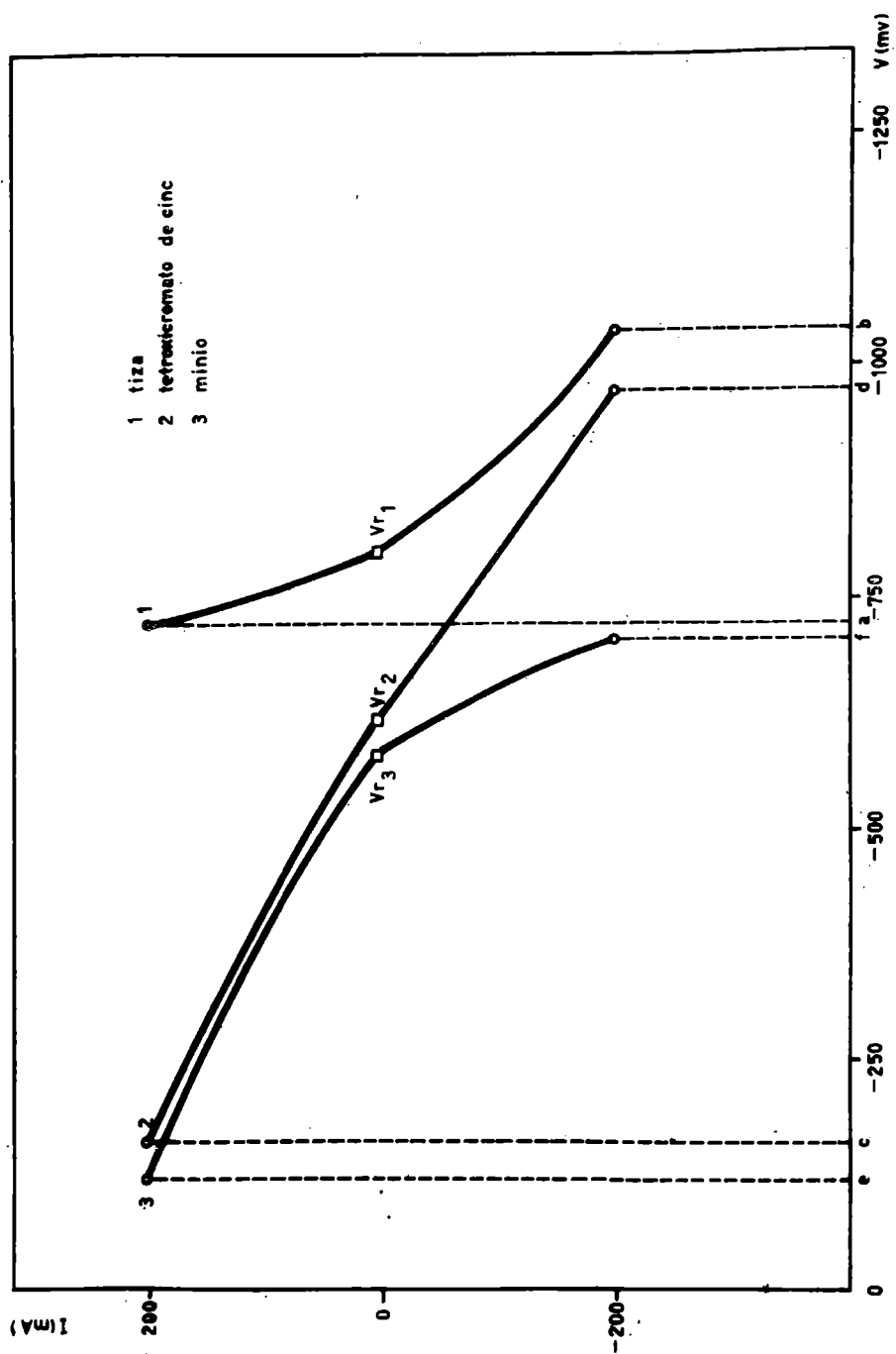


GRAFICO 9

registradas según la técnica descripta, dan respuestas diferenciadas sobre las suspensiones acuosas de los pigmentos ensayados, que permiten definir cuáles de ellos poseen propiedades inhibitoras de la corrosión; la extensión de la "zona pasiva" de la curva permitiría una evaluación semicuantitativa del grado de protección que proporciona el pigmento.

2. Esas propiedades inhibitoras están relacionadas con la capacidad de aportar a la solución iones que poseen actividad electroquímica.

3. Los resultados obtenidos están de acuerdo con la composición de los pigmentos estudiados. Aquellos que no han demostrado acción inhibitora son especies químicas inertes desde el punto de vista electroquímico (sulfato básico de plomo, óxido de cinc, óxido de hierro, tiza y cromato de plomo) aún cuando algunos de ellos actúan como pigmentos anticorrosivos por un mecanismo diferente. En el caso del cromato de plomo, su baja solubilidad ( $1,4 \cdot 10^{-8}$ ) no le permite aportar a la solución la concentración de iones cromato suficiente para ejercer esa propiedad.

4. El minio presenta un comportamiento muy particular en lo que se refiere a su curva de polarización (luego de un pico inicial activo actúa como si creara su propia pasividad). Este pigmento puede considerarse estructuralmente como un ortoplumbato plumboso ( $\text{PbO}_4\text{Pb}_2$ ), y la especie con propiedades inhibitoras sería el anión  $\text{PbO}_4^{\equiv}$ .

5. Los cromatos de cinc ensayados (cromato básico y tetroxicromato) demuestran las cualidades de inhibidor anódico del anión cromato ( $\text{CrO}_4^=$ ), que se solubiliza en un orden de  $10^{-3}$ , suficiente como para que se adviertan netas propiedades protectoras contra la corrosión.

6. El ensayo galvanostático, realizado sobre tres pigmentos que exhibieron comportamiento disímil en la curva de polarización potenciocinética, sólo debe ser tenido en cuenta como ensayo rápido destinado a inferir cualitativamente el grado relativo de protección electroquímica que proporciona la solución a la superficie metálica.